

# 三次元共役ホウ素クラスター分子による多色発光性固体材料の開発

## Development of Solid-State Luminescent Materials with Multi Emission Bands Based on Steric Boron Clusters

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 准教授 田中 一生

Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kazuo Tanaka

### 要旨

本研究では、光励起により固体中で回転(TICT)する分子を用いて、単一分子から複数の発光色を示す分子の創出を目的とした。具体的には、ホウ素のクラスター分子として知られるカルボランにおいて、多環式芳香族ユニットを連結することで、高輝度固体発光を実現することと、回転制御により多重発光性に基づく白色発光の実現を目指した。さらに、これらの固体発光性において、外部刺激に対する応答性を調べ、機能の制御についても検討した。固体 TICT という申請者が最近見出した新奇の光学現象を元に、従来の有機発光色素では実現が困難であった固体発光における白色発光性を実現し、新現象に基づいた新奇光学材料創出につながる結果を得た。

### 1. はじめに

複数の波長における発光帯で構成される白色発光性材料は照明やディスプレイなどの発光素子において主要な構成物質となる。また、刺激により発光色の相対的強度を変えることで、定量的な計測が可能な化学センサー・バイオプローブを構築することができる。ここで、有機発光色素は溶液系で白色発光を観測した例は多いが、凝集状態では色素間でエネルギー移動が起こり、実現が困難である。既存の材料では異なる発光色の色素の添加量を調節し白色発光を得ているが、偶然に頼った材料開発である。本研究で目標とするように、単分子で固体中白色発光を示すものが得られれば、既存の用途のみならず、複雑な色を示す環境応答性発光材料等、これまでに無かった材料が得られる可能性がある。

カルボランは炭素原子二個とホウ素原子が十個から成る正二十面体型のホウ素クラスター化合物であり、炭素原子が隣り合うものをオルト体と呼ぶ (図 1)。カルボラン分子にお

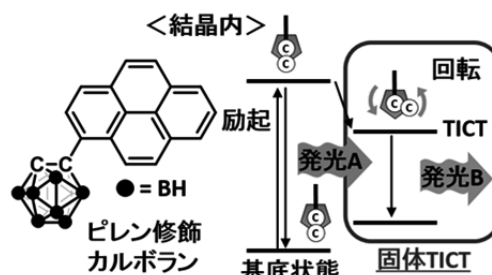


図 1. ピレン修飾カルボランにおける固体 TICT の機構と二色同時発光機構の模式図。

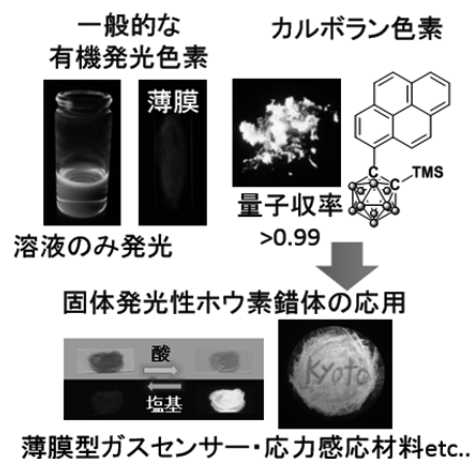


図 2. 一般的な有機発光色素の濃度消光とカルボランによる固体発光。

けるホウ素含有率の高さから、ホウ素中性子捕捉療法におけるホウ素運搬剤としてカルボランは有用性が示されてきた。カルボラン分子全体の電荷は中性であり、三中心二電子結合を介して骨格電子がクラスター全体に非局在化している特異な電子構造を持つ。三次元芳香族性を有していると言われており、電子の非局在化により一般的には熱的・化学的に非常に安定な化合物であることが知られている。また、オルトカルボランにブチルリチウムなどの強塩基を作用させると炭素上のプロトンを引き抜くことができ、一般的な有機リチウム試薬との反応と同様に、この炭素原子上に様々な置換基や機能性分子団の導入が可能である。ここに芳香族炭化水素基を連結すると、カルボランの炭素-炭素結合上に存在する  $\sigma-\pi^*$  軌道に芳香環上の  $\pi$  軌道から電子が流れ込み、電子の非局在化が起こる。この様にして生じた共役系中ではオルトカルボラン部位が強い電子求引基として働く。特に興味深い性質として、 $\sigma-\pi^*$  軌道と  $\pi$  軌道との重なりはカルボランの炭素-炭素結合の向きと芳香環が垂直の配向を取るときに最大となり、芳香環を含む仮想平面にこの炭素-炭素結合が含まれるような平行の配向の場合、軌道の重なりがほとんど無くなり、ほとんど電子的相互作用も示さなくなる点が計算結果より示されている。この性質は、後述の様にカルボラン部位の回転(逆に、芳香環部位の回転)運動や、角度によりカルボラン含有共役系分子は大きく発光特性を変える点につながっている(図1)。このような特性を持つオルトカルボランをリンカーとして用いると、剛直な  $\pi$  平面骨格を有する分子の構築が可能となる。

高分子の耐熱性向上や励起状態での分子振動を抑制可能な程、高い剛直性を有するカルボランであるが、カルボラン自体が励起され

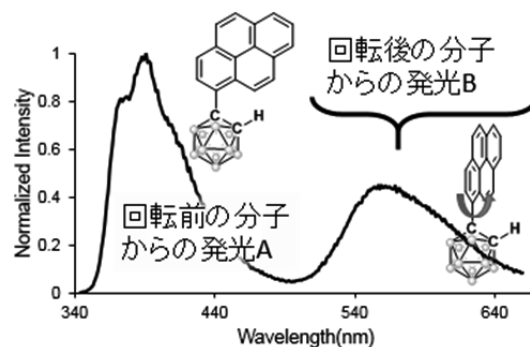


図3. カルボランの白色発光挙動。励起状態における二つの構造から発光帯が得られている。

ると逆に“柔らかい”分子となることを示唆する結果が報告されてきた。そして、その柔軟性に由来して、特異な光学物性が数多く報告されてきた。ここで、一般的な有機発光色素は希薄溶液中では強い発光を示すが、凝集状態では濃度消光により発光特性は大きく失われる(図2)。一方、この挙動とは逆に、溶液状態では発光せず、凝集状態や固体で発光する分子が近年注目を集めている。この挙動を凝集誘起型発光(AIE)と呼び、固体発光材料や環境応答性を利用したセンシング材料としての応用が図られている。非常に有用性の高い分子であるが、数が少ないことから、新しいAIE性分子の探索が進められている。

我々はこれまでに、高効率の有機EL素子開発を目指し、特にホウ素錯体を中心に発光材料の合成を行ってきた。一方、濃度消光による著しい発光効率の低下により、実用化については課題が存在した(図2左上)。ここで、ホウ素クラスターの球形構造により濃度消光を極めて効率よく抑制可能であることを見出し、固体発光の量子収率100%となる分子を得るに至った(図2右上)。この材料を利用することでフィルム型センサーや圧力応答型発光色素を得た(図2下)。さらに、機構解明のための一連の研究より、結晶などの固体状態でもカルボ

ランが回転し、芳香環との相対的な角度によって異なるエネルギー準位を形成することを初めて実験的に示した。これは、回転角度を変えると発光色が大きく変わることを意味しており、初めて見出された光化学的過程である。特に、実際に極低温など回転を抑制すると異なる発光色が得られ、白色発光が得られた(図3)。

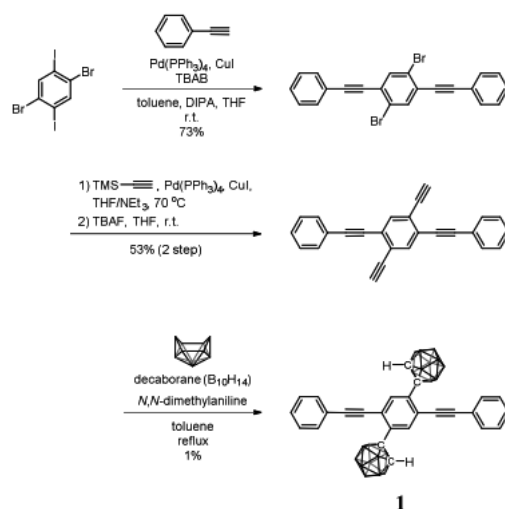
以上のことから、本研究では種々の芳香環修飾カルボランを合成し、固体 TICT による白色発光性を得ることを目的とした。そして、照明などとして有用性の高い白色発光材料の開発を目指した。

## 2. 実験方法

目的化合物 1 は、スキーム 1 に従って合成した。まず、1,4-ジブromo-2,5-ジヨードベンゼンとフェニルアセチレンとを菌頭-萩原カップリング反応させることにより、1,4-ジブromo-2,5-ビス(1-フェニルエチニル)ベンゼンを合成した。さらにトリメチルシリルアセチレンとの菌頭-萩原カップリング反応、続いてテトラブチルアンモニウムフルオリドを用いたトリメチルシリル基の脱保護により 1,4-ジエチニル-2,5-ビス(1-フェニルエチニル)ベンゼンを合成した。最後にこれを *N,N*-ジメチルアニリン存在下でデカボランと反応させることで、化合物 1 を単離した。化合物 1 の精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびクロロホルム/メタノール混合溶媒を用いた再結晶により行った。

## 3. 結果と考察

化合物 1 に対して種々の光学測定を行った。まずテトラヒドロフラン(THF)希薄溶液における紫外可視吸収測定の結果を図 4 に示す。オルトカルボランが置換していない 1,4-ビス



スキーム 1. カルボラン誘導体の合成。

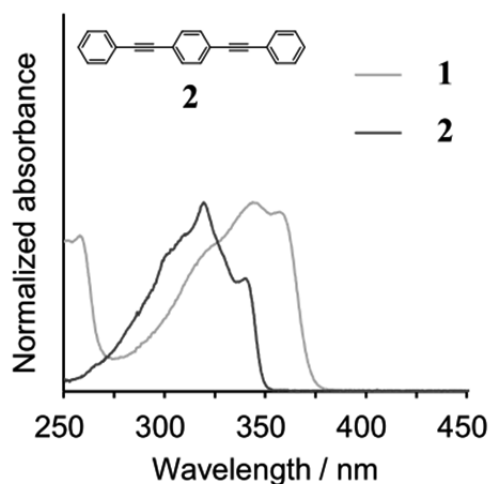


図 4. 化合物の紫外可視吸収スペクトル。

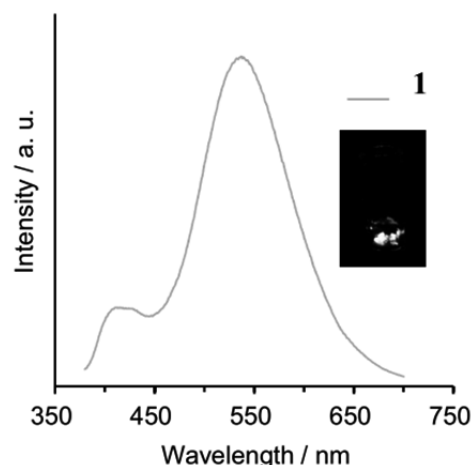


図 5. 化合物 1 の固体状態での発光スペクトル。

(1-フェニルエチニル)ベンゼン(2) を比較対象として用いた。化合物 1 の吸収端は化合物 2 と比較しておよそ 20 nm 長波長シフトしていた。これはオルトカルボランの電子求引的誘起効果により、コアの $\pi$ 共役系の LUMO が安定化され、HOMO-LUMO 間のバンドギャップが狭まったためだと考えられる。また、化合物 2 と比べてピークの振動構造にほとんど変化が無いことから、コアの $\pi$ 共役系は保持されていると考えられる。

次に、化合物 1 の固体状態における蛍光発光スペクトルの結果を図 5 に示す。540 nm 付近に振動構造の無いブロードなピークが観測された。これは励起状態における、コアの $\pi$ 共役部位からオルトカルボラン部位への分子内電荷移動(ICT)に由来する CT 性の発光によるものであると考えられ、図 6 に示す Lippert-Mataga プロットや密度汎関数法(DFT)、蛍光寿命測定の結果からも支持された。

さらに THF 希薄溶液状態、貧溶媒である水中に分散させた凝集状態、および固体状態における発光特性の結果を表 1 に示す。希薄溶液の発光量子収率が 23%であるのに対し、凝集状態では 36%、さらに固体状態では 57%まで増加した。これらのことから、化合物 1 は AIE 特性を持つことが示唆された。

さらに今回得られた 1 について、白色発光性を調べた (図 7)。固体状態での発光スペクトルより CIE ダイアグラム上での座標を算出すると、純粋な白色となる(0.33, 0.33)に近い値が得られたことから、目標の白色発光材料が得られたことが分かった<sup>1)</sup>。さらに興味深いことに、この白色発光性は結晶度の変化により色彩の調節が可能という結果も得られた。結晶は蛍光灯のような青みのある白色であったが、粉碎して結晶度を低下させると黄がかった白熱灯に近い色合いまで発光色が変わった。

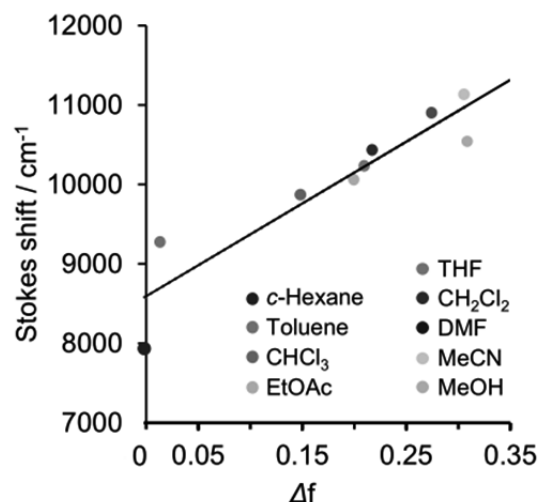


図 6. Lippert-Mataga プロットによる ICT 性の調査。

表 1. 化合物の発光特性

	$E_x$ (nm)	$\lambda_{PL,max}$ (nm)	$\Phi_F$
THF	344	564	0.23
THF/H <sub>2</sub> O = 1/99	363	536	0.36
solid	363	537	0.57

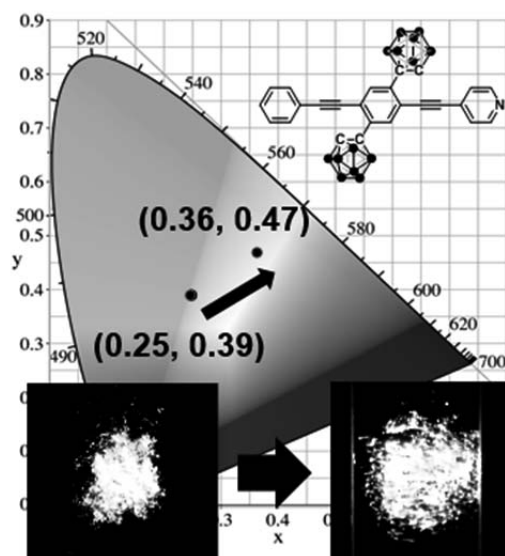


図 7. 白色発光色素における微細な色調調整。粉末試料中の結晶化度を低下させると図中の矢印に沿って発光色が変わった。

このような材料を有機ELによる照明として使うと、場面により雰囲気を変えることができるなど、新しい応用が考えられる。

また、本研究テーマを行って行く中で、高効率の固体発光材料を得ることができた(図8)<sup>2)</sup>。光学測定の結果、これらはほぼ定量的な発光効率( $\Phi_{PL} > 0.99$ 、表2)を有することが明らかとなった。これらの結果から、オルトカルボランを置換した  $\pi$  共役系分子により、さらなる高機能性固体発光材料の創出が可能にな

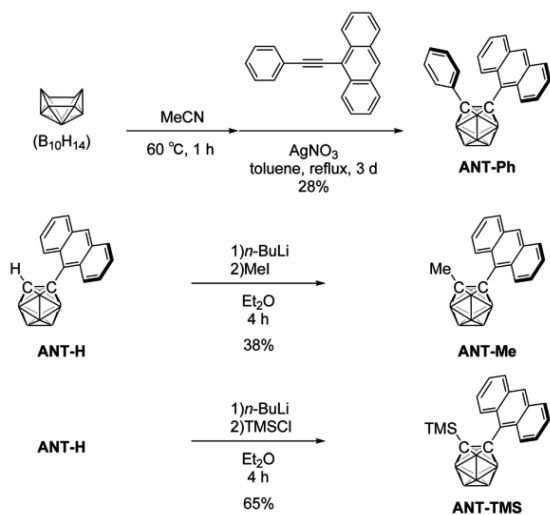


図 8. 高輝度発光を示すオルトカルボラン誘導体の構造と合成。

表 2. 化合物の固体の発光量子収率

Compound	$\Phi_{PL}$
ANT-H	0.38
ANT-Ph	0.81
ANT-Me	0.99
ANT-TMS	0.99

ると期待できる。

#### 4. まとめ

オルトカルボランを側鎖に置換した  $\pi$  共役

系分子の合成に成功した。得られた化合物 1 は CT 性の発光を示し、また AIE 特性を有することが明らかになった。特に、固体状態における発光量子収率は 57 % と良い値を示した。そして、可視光領域に非常に広い発光帯を示したことから、本研究目標の白色固体発光材料を得ることができたといえる。さらに、機械的刺激により白色の色合いの調節もできた。以上のことから、本研究目標を十二分に達成できたといえる。

#### 謝辞

本研究を援助して頂いた公益財団法人京都技術科学センターに感謝致します。

本研究で得られた成果に関する論文

- [1] Mori, H.; Nishino, K.; Wada, K.; Morisaki, Y.; Tanaka, K.; Chujo, Y. Modulation of Luminescent Chromic Behaviors and Environment-Responsive Intensity Changes by Substituents in Bis-*o*-carborane-Substituted Conjugated Molecules. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 573–579.
- [2] Naito, H.; Nishino, K.; Morisaki, Y.; Tanaka, K.; Chujo, Y. Highly-Efficient Solid-State Emissions of the Anthracene-*o*-Carborane Dyads with Various Substituents and Their Thermochromic Luminescent Properties. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *4*, 10047–10054.